

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕРМАНОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Коробатова Н.М.¹, Неволлина Л.А.¹, Штенберг М.В.¹, Королева О.Н.^{1,2}

¹Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, gilloten@yandex.ru

²Южно-Уральский Государственный университет, г. Миасс

Исследование германосиликатных систем является актуальной задачей для решения ряда вопросов химии, геохимии, материаловедения и некоторых других междисциплинарных наук. Наличие в системе двух катионов-стеклообразователей придает исследованию особый интерес, кроме того атомы германия могут менять свое координационное число. В данной работе нами были изучены германо-силикатные стекла составов (мол. %): 32% M_2O ·4% GeO_2 ·64% SiO_2 (9M1Ge18Si), 31% M_2O ·8% GeO_2 ·61% SiO_2 (8M2Ge16Si), 29% M_2O ·13% GeO_2 ·58% SiO_2 (7M3Ge14Si), где $M = Li, Na, K$. Были сопоставлены спектры силикатных систем и германатных систем со спектрами германосиликатных стекол.

Основными структурными единицами силикатов, являются тетраэдры SiO_4 , состоящие из центрального атома кремния и четырех атомов кислорода. Объединение тетраэдров происходит путем образо-

вания мостиковых связей $Si-O-Si$. Атомы кислорода в тетраэдрах могут быть связаны также с одним атомом кремния, при этом образуются немостиковые связи $Si-O$. В этом случае они являются концевыми атомами кислорода и координируются катионами металла. По соотношению числа концевых (O_k) и мостиковых (O_m) атомов кислорода можно выделить 5 типов тетраэдров, которые являются основными структурными единицами силикатов и обозначаются, как Q^n , где n - указывает число мостиковых атомов кислорода. Одними из наиболее эффективных методов для изучения строения стекол и расплавов являются методы спектроскопии комбинационного рассеяния и инфракрасной спектроскопии, так как эти методы чувствительны к наличию структурных единиц Q^n .

Из рисунка 1а видно, что на спектрах силикатных стекол с содержанием 33% оксида катиона (Li, Na, K) четыре основных полосы. Причем в низко и

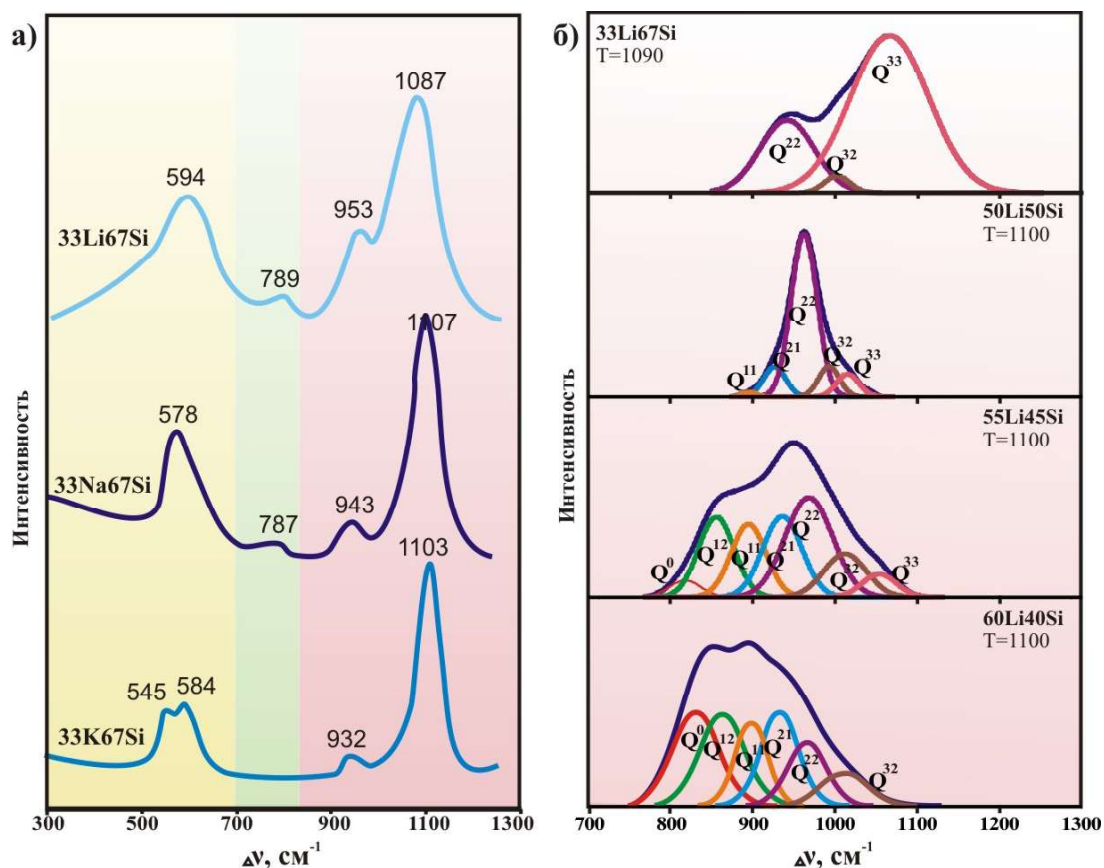


Рис. 1. а) КР спектры силикатных стекол состава 33 M_2O ·67 SiO_2 (где $M=Li, Na, K$), б) Моделирование высокочастотной области КР спектров силикатных расплавов состава $xLi_2O(100-x)SiO_2$, где $x = 33, 50, 55$ и 60

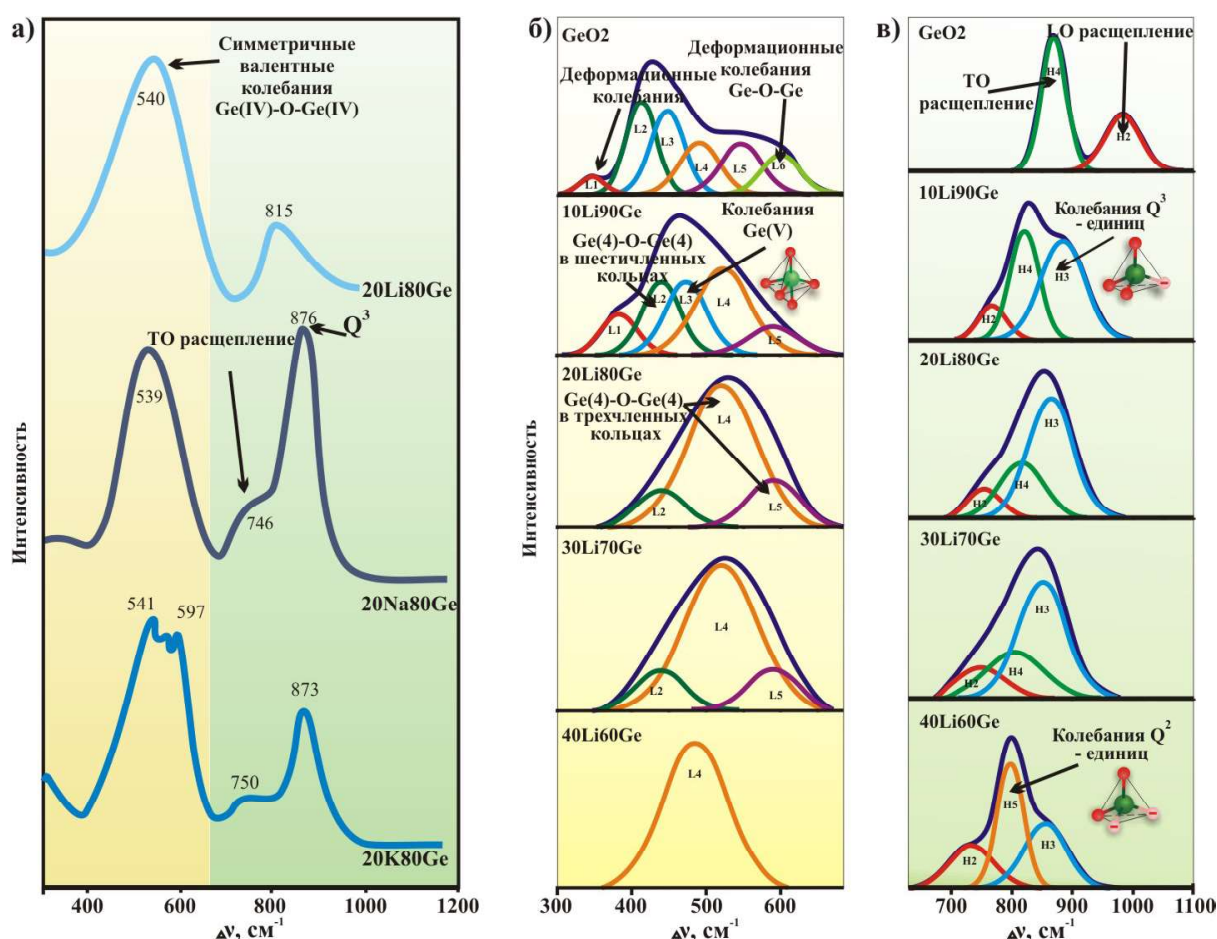


Рис. 2. а) КР спектры германатных стекол состава 20M₂O·80GeO₂ (где M=Li, Na, K), б) Моделирование низкочастотной области КР спектров германатных расплавов состава xLi₂O·(100-x)GeO₂, где x = 10, 20, 30 и 40. в) Моделирование среднечастотной области КР спектров германатных расплавов состава xLi₂O·(100-x)GeO₂, где x = 10, 20, 30 и 40

среднечастотной областях полосы относят к колебанию мостиковых связей, а полосы в высокочастотной области характеризуют колебания немостиковых связей [Анфилогов и др., 2005]. Наибольший интерес представляет высокочастотная область, которая представлена на рисунке 1б как суперпозиция линий гауссовской формы. Полосы в высокочастотной области спектра обусловлены колебаниями концевых группировок в тетраэдрах SiO₄ с различным соотношением мостиковых и немостиковых атомов кислорода. В спектре кристалла дисиликата лития наблюдается одна основная полоса около 1115 см⁻¹, которой соответствуют колебания Si-O⁻ в тетраэдрах Q³. Доминирующая полоса с максимумом в области 977 см⁻¹ в спектре КР метасиликата лития обусловлена колебаниями структурных единиц Q², а полоса с максимумом в области 845 см⁻¹ связана с колебаниями Q¹. Также наблюдается слабая полоса около 1030 см⁻¹, которую можно отнести к колебаниям структурных единиц Q³. При добавлении оксида лития до 55 мол.% в спектре наблюдается появление новой полосы с максимумом около 821 см⁻¹ соответствующей колебанию концевых группировок в тетраэдрах Q⁰, и уменьшение

полосы около 845 см⁻¹. При дальнейшем увеличении содержания оксида лития до 60 мол.% полосы около 821 см⁻¹ и 845 см⁻¹ становятся доминирующими, что говорит о деполимеризации силикатной сетки.

Основными структурными единицами германатных систем также являются тетраэдры GeO₄. Однако германий может менять свое координационное число с 4 до 6, в этом случае образуются структурные единицы, в которых центральный атом германия окружен пятью и шестью атомами кислорода. В германатных стеклах состава 20M80Ge, с увеличением размера катиона растет количество полос (рис. 2а). В германатных стеклах интерес представляют обе части спектра, поэтому они были представлены как суперпозиция линий гауссовской формы (рис. 2б) [Bykov et al., 2011].

В низкочастотной области при низком содержании лития присутствует пятикоординированный германий, остальные полосы соответствуют колебанию мостиковых связей Ge-O-Ge, в среднечастотной области присутствуют полосы соответствующие ТО и LO расщеплению антисимметричных валентных колебаний связей Ge(4)-O-Ge(4) в пределах сетки

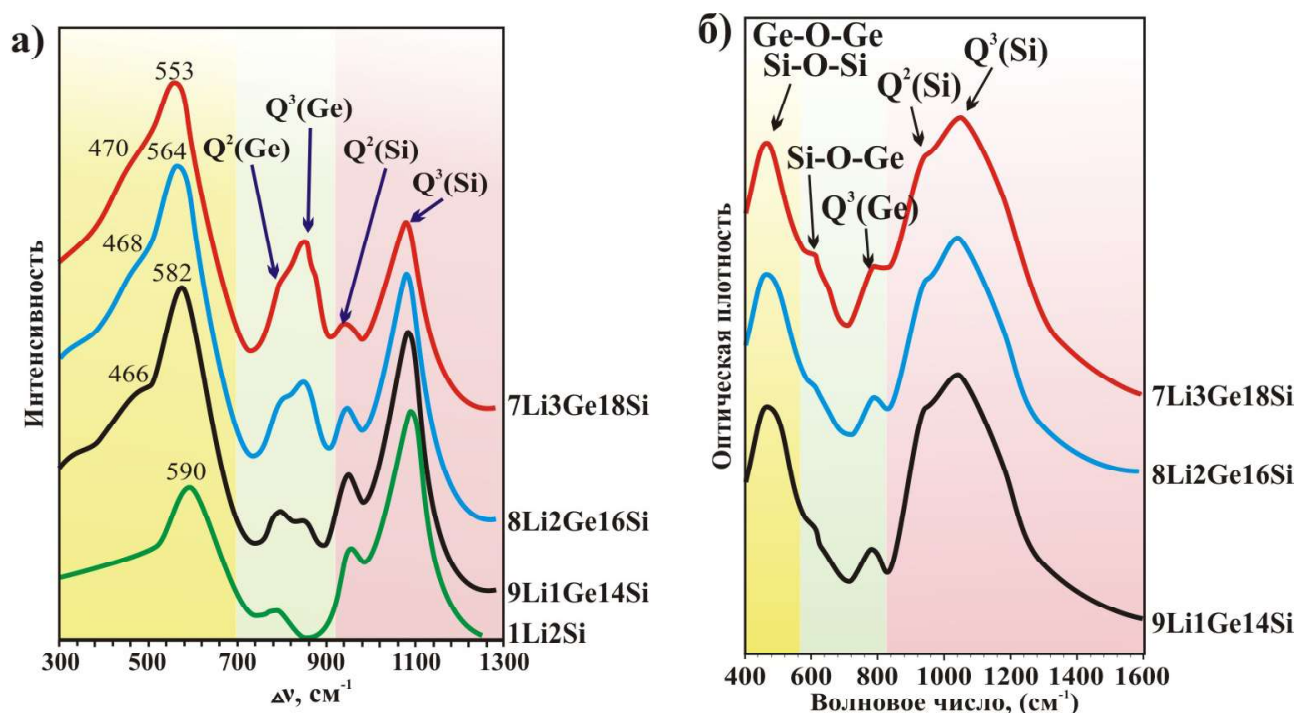


Рис. 3. а) КР спектры германосиликатных стекол состава 1Li₂Si, 9Li₁Ge₁₄Si, 8Li₂Ge₁₆Si, 7Li₃Ge₁₈Si.; б) ИК спектры германосиликатных стекол состава 9Li₁Ge₁₄Si, 8Li₂Ge₁₆Si, 7Li₃Ge₁₈Si

стекла, а так же полосы, соответствующие колебанию концевых группировок в тетраэдрах Q³(Ge) и Q²(Ge) [Иванова, 2013].

На спектрах комбинационного рассеяния германосиликатных стекол видно, что присутствуют как германатные, так и силикатные полосы. На рисунке 3 приведены для примера спектры литиевогерманосиликатных стекол. Германатные полосы КР (рис. 3а) расположены в среднечастотной части спектра и соответствуют колебаниям концевых группировок в тетраэдрах Q² и Q³ с центральным атомом германия, а силикатные полосы расположены в высокочастотной части спектра и относятся так же к колебаниям концевых группировок в тетраэдрах Q² и Q³, но с центральным атомом кремния. Плечо около 470 см⁻¹ может быть отнесено к колебаниям пятикоординированного атома германия.

Инфракрасные спектры также несут информацию о структуре стекол, дополняющую полученные данные из спектров комбинационного рассеяния (рис. 3б). В частности, полоса около 609 см⁻¹ характеризует Si-O-Ge валентные колебания, полоса 460 см⁻¹ суперпозиция антисимметричных колебаний связей Si-O-Si и симметричные колебания связей Ge-O-Ge. Полосы около 855 и 1055 см⁻¹ характеризуют Q³(Ge) и Q³(Si) колебания, соответственно. Полоса 975 см⁻¹ может быть отнесена к Q²(Si) колебаниям [Jiao et al., 2013].

В результате работы синтезированы щелочные германосиликатные стекла, которые были исследова-

ны методами КР и ИК стекроскопии. Обнаружено, что при добавлении оксида германия в силикатную систему количество германатных структурных единиц Q²(Ge) и Q³(Ge) растет по сравнению с силикатными Q²(Si) и Q³(Si). Кроме того в низкочастотной области спектра литиевогерманатных стекол можно заметить плечо около 470 см⁻¹, которое находится в области колебаний пятикоординированного атома германия.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 18-05-00079).

ЛИТЕРАТУРА

1. Анфилов В.Н., Быков В.Н., Осипов А.А. Силикатные расплавы, 2005, М.: Наука, 357 с.
2. Иванова Т.Н. Структура германатных стекол и расплавов по данным колебательной спектроскопии. Дис...канд. хим. Наук. 2013, Екатеринбург. Ин-т металлургии УрО РАН, 145 с.
3. Bykov V.N., Ivanova T.N., Koroleva O.N. Raman spectroscopy of borosilicate and germanate-silicate glasses and melts // Russian Metallurgy (Metally), 2011 В. 8., P. 719-722.
4. Jiao, K., Zhang, Z., Xu, X., Lv, Z., Song, J., Lin, C., Sun, J., He, M. and Gies, H. (2017) Synthesis and characterization of germanosilicate molecular sieves: GeO₂/SiO₂ ratio, H₂O/TO₂ ratio and temperature. Dalton transactions (Cambridge, England), 2003 46(7), P. 2270-2280.